

# EXHIBIT A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-185487

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

F 2 8 F 13/18

F 2 8 F 13/18

A

B 0 5 D 7/14

1 0 1

B 0 5 D 7/14

1 0 1 Z

C 2 3 C 22/82

C 2 3 C 22/82

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-345993

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 12月25日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番 18 号

(72) 発明者 櫻井 真紀

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

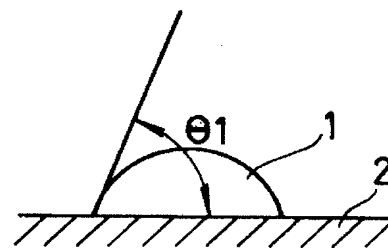
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材

(57) 【要約】

【課題】 剥離しにくく、均一で撥水性が優れた撥水性塗膜を有し、撥水性及び着霜防止性が優れており、製造コストが低く、熱交換器用フィン材等の素材として好適な撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材を提供する。

【解決手段】 アルミニウム又はアルミニウム合金基材の表面に下地処理膜として形成される皮膜中の結晶水量が  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上である化成処理皮膜と、この化成処理皮膜上に  $0.1$  乃至  $20 \text{mg}/\text{dm}^2$  の皮膜量で造膜された塗料による撥水性皮膜とを有する。これにより、撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材が得られる。前記基材の表面は粗面化することができ、またこのアルミニウム又はアルミニウム合金部材は、熱交換器用フィン材として使用することが有効である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム又はアルミニウム合金基材の表面に下地処理膜として形成される皮膜中の結晶水量が  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上である化成処理皮膜と、この化成処理皮膜上に  $0.1$  乃至  $20 \text{mg}/\text{dm}^2$  の皮膜量で造膜された塗料による撥水性皮膜とを有することを特徴とする撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材。

【請求項 2】 前記基材の表面は粗面化されていることを特徴とする請求項 1 に記載の撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材。

【請求項 3】 熱交換器用フィン材として使用されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材

(以下、アルミニウム及びアルミニウム合金を総称してアルミニウム部材という) に関し、特に冷暖房兼用タイプのルームエアコン等に組み込まれる熱交換器用フィンとして使用するのに好適な撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ルームエアコンの熱交換器用フィン材は、熱伝導性及び成形性が優れていることから、主にアルミニウム材料(アルミニウム合金材料を含む)により製造されている。通常、この種のフィン材には、腐食を防止するための防食処理が施されると同時に、冷房運転時に結露した水がフィン間に溜まって通風抵抗が大きくなることを抑制するために、表面処理を施して親水性を付与し、フィン表面の水濡れ性を向上させている。

【0003】 近年、冷暖房兼用型のルームエアコンが増加しているが、この種のルームエアコンに使用されているヒートポンプ型の熱交換器においては、夏期には、室内器が蒸発器となり、室外器が凝縮器となる。一方、冬期には、室内器が凝縮器となり、室外器が蒸発器となる。このような冷暖房兼用のルームエアコンにおいて、冬季の外気温が低い場合に、室内で暖房運転を行うと、室外器に設けられた熱交換器のフィン表面で凝縮した水分が氷結して霜が発生しやすい。特に、親水性が付与されたフィン材が使用されている場合は、フィン表面の水濡れ性が良好であるため、フィン全面に霜が発生しやすい。このように、室外器のフィン表面に霜が発生すると、霜によりフィン間が塞がれてしまうため、通風抵抗が増加し、暖房能力が低下してしまう。

【0004】 そこで、この霜による性能低下を防止するために、フィン表面に撥水性を付与することによって、フィン表面に凝縮した水滴が大きくならないうちに落下

させ、良好な水切れ性を得ると共に、着霜防止性を向上させる方法が考えられる。このように、アルミニウム部材に対して撥水性を付与する場合、撥水性塗料(平坦面に造膜した場合に水接触角が  $90^\circ$  以上の塗料)を塗布するが、一般的に撥水性塗料単体の皮膜のみでは十分な撥水性及び着霜防止性が得られないというのが現状の問題点である。

【0005】 これに対し、薬品処理によって表面に直接凹凸を付加し、それを下地として用いる方法(特開平 3-45894 号公報)と、フィン表面にフッ素系の特殊な皮膜を設ける方法(特開平 3-30939 号公報、特開平 3-44485 号公報)と、フィンの表面にフッ素系の撥水性皮膜を設けた後、この皮膜表面を粗面化し、撥水性をより一層向上させる方法(特開平 3-45893 号公報)と、塗料中に微粒子を配合することにより撥水性を向上させる方法(特公平 3-24468 号公報)等が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの従来技術には、下記の如き種々の問題がある。即ち、フッ素系の特殊な皮膜を設ける方法では、プラズマ重合等の方法を用いる必要があり、製造設備の導入に多大な費用を要するため、製造コストが上昇し、製品価格が高くなる。また、バッチ処理が必要であるため、生産性が低く、現実的ではない。

【0007】 また、フィンの表面にフッ素系の撥水性皮膜を設けた後、この皮膜表面を粗面化する方法では、強い機械加工による皮膜の剥がれ等の現象が起り、皮膜の剥がれた部分では極端に撥水性が低下する。このため、撥水性の均一な撥水性塗膜を得ることが極めて困難である。

【0008】 更に、塗料中に微粒子を配合することにより撥水性を向上させる方法では、微粒子を均一に分散させることが困難であり、ときには微粒子の沈殿が起るため、均一な塗膜形成が困難である。つまり、撥水性の均一な表面を得ることが難しい。また、微粒子は塗膜内での結合力が弱く、微粒子を塗膜中に保持するために樹脂バインダー成分を増加させると撥水性が低下するという困難な問題が生ずる。

【0009】 本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、均一で撥水性が優れた撥水性塗膜を有し、撥水性及び着霜防止性が優れており、製造コストが低く、熱交換器用フィン材等の素材として好適な撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材は、アルミニウム又はアルミニウム合金基材の表面に下地処理膜として形成される皮膜中の結晶水量が  $10$

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上である化成処理皮膜と、この化成処理皮膜上に  $0.1$  乃至  $20\text{mg}/\text{dm}^2$  の皮膜量で造膜された塗料による撥水性皮膜とを有することを特徴とする。

【0011】また、この撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材において、前記基材の表面は粗面化されていることが好ましい。更に、この撥水性及び着霜防止性が優れたアルミニウム又はアルミニウム合金部材は、熱交換器用フィン材として好適である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明者は、アルミニウム部材の撥水性及び着霜防止性を向上させるべく、種々研究を重ねた結果、撥水性皮膜の下地処理として化成処理皮膜を形成し、且つこの化成処理皮膜中の結晶水量を制御することにより、本願発明の目的を達成できることを見いだした。即ち、化成処理皮膜中の結晶水量が多いほど、撥水皮膜中にある撥水構造を持つ直鎖の末端に存在する非撥水性基と化成処理皮膜中の結晶水との結合が多く起こり、結果として表面に撥水基が多く向くことによって撥水性を向上させることができる。本願発明はこのような、新規な知見に基づいて完成されたものである。

【0013】下地として用いる化成処理皮膜は、処理水溶液を用いた浸漬等の処理で容易に形成されるため、従来必要であった機械加工等の複雑で困難な粗面化方法が不要となり、製造工程の簡便化を図ることができる。また、化成処理皮膜は基材表面との化学的結合を持つため、微粒子分散法において問題となる密着性不足は生じない。また、通常、化成処理皮膜は耐食性の向上効果を有するので、アルミニウム部材に、化成処理皮膜の持つ耐食性が付与される。従って、薬品処理によって直接表面に凹凸を付与する従来の方法に比して、本願発明により格段の耐食性を持つ材料が得られる。

【0014】化成処理皮膜の作製方法は、特に限定するものではないが、処理液中に浸漬する方法及びスプレーにより処理液を吹きつける方法等、種々の方法を使用することができる。

【0015】而して、アルミニウム部材の表面に被着された下地化成処理皮膜中には、 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上の結晶水があることが必要である。皮膜中の結晶水が  $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$  より少ない場合、表面に形成される撥水皮膜中の撥水構造を持つ直鎖の末端に存在する非撥水性基（結合に関与する部分）と下地皮膜中の結晶水との結合が少なくなるため、撥水皮膜中に未結合の非撥水性基が多く存在するようになり、結果として、撥水皮膜は十分な撥水性を発現させることができなくなるためである。

【0016】また、この化成処理皮膜を下地とした場合には、造膜する撥水性皮膜の厚さは  $0.1\sim 20\text{mg}/\text{dm}^2$  の範囲にあることが必要である。この撥水性皮膜の厚さが薄過ぎる場合には十分な被覆がなされず、撥水

性不良の箇所が生じるために、アルミニウム部材表面において撥水性の均一性がなくなる。一方、撥水性皮膜が厚過ぎる場合には、下地化成処理皮膜中の結晶水と結合を持たず、撥水皮膜中の撥水構造を持つ直鎖に存在する非撥水性基が皮膜中に多く存在するようになり、結果として十分な撥水性及び着霜防止性が得られなくなるからである。

【0017】造膜に使用する撥水性塗料は、単体で造膜した場合の接触角が  $90^\circ$  以上の撥水性を持つ塗料であれば種々の材料を使用することができる。例えば、4フッ化エチレン又は4フッ化エチレンとエチレンの共重合体含有したフッ素系塗料、Si系の撥水塗料、疎水基であるメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）を持つ化合物を含有する塗料及びパーフロロアルキル基  $\{(-\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\}$  を有する撥水性塗料も使用可能である。中でも、4フッ化エチレン系塗料、パーフロロアルキルシラン系塗料が望ましく、塗装方法は、スプレー塗装、浸漬塗装、ロールコート、バーコート、刷毛塗り等のいかなる方法も、撥水性を持つ皮膜を造膜できるものであれば使用可能である。

【0018】本発明中でアルミニウム部材は、純アルミニウムの他、アルミニウムを90重量%以上含む合金も含み、その表面は、脱脂、ショットブラスト、スパッタエッチング、ワイヤブラシ加工、電解又は浸漬エッチング等の方法により、表面を清浄化した後に、下地化成処理に供することが望ましい。また、これらの清浄化手法により、同時にアルミニウム部材の表面が粗面化された場合には、撥水性が更に向上するため、着霜防止性の向上をより一層期待できるという利点がある。

【0019】本発明は、主として熱交換器用のフィン材において、皮膜の撥水性を向上させて水切れ性を向上させ、併せて着霜防止性を向上させることを目的としているが、水切れ性及び水弾き性を必要とする熱交換器以外の用途にも適用可能である。

【0020】なお、撥水性の評価は接触角でおこなった。接触角とは、部材表面の水滴に対する接触角のことであり、図1に示すように、部材2の表面と水滴1との接触面と、水滴1と気体の接触面とが両接触面の交差位置でなす角度  $\theta_1$  を意味し、 $\theta_1$  が大きいほど撥水性が高い。更に、十分な着霜防止性能を持つためには、 $155^\circ$  以上の接触角が必要である。

【0021】本発明に係る下地化成処理皮膜の厚さは特に制約を受けないが、この厚さが  $3\mu\text{m}$  を超えると、化成処理皮膜作製のための処理時間が長くなる。このため、下地化成処理皮膜の厚さは約  $3\mu\text{m}$  以下程度が望ましい。耐食性がより必要とされる場合には、皮膜厚さを増加させるため、処理時間を増加させるとよい。

【0022】今回の結晶水量の測定は、三菱化学製電量滴定式水分測定装置（CA-06型）及び水分気化装置（VA-22型）を使用し、 $20\text{cm}^2$  の試料を前処理

として105℃で加熱して付着水を除去した後、窒素ガス中にて600℃で結晶水を測定した。

【0023】なお、皮膜中の撥水構造を持つ直鎖の末端に存在する非撥水性基と結晶水の結合は、実際には塗料によって異なり、脱水、脱塩酸及び脱アルコール反応等の反応によって起こるが、以上の説明では、簡略化のために、皮膜中の結晶水と結合するというように記載した。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例について、その比較例と比較して説明する。

#### 実施例1

\*

		下地化成処理水溶液	下地皮膜中の結晶水量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	下地表面の微細な凹凸	撥水皮膜膜厚 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	撥水性 接触角	評価
実 施 例	1	カルシウム塩類含有水溶液	225	有り	2.0	160	○
	2	リチウム塩類含有水溶液	73	有り	2.0	160	○
	3	マグネシウム塩類含有水溶液	57	有り	2.0	160	○
	4	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	有り	2.0	160	○
	5	カルシウム塩類含有水溶液	225	無し	2.0	159	○
	6	リチウム塩類含有水溶液	73	無し	2.0	159	○
	7	マグネシウム塩類含有水溶液	57	無し	2.0	158	○
	8	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	無し	2.0	157	○
比 較 例	9	ニッケル塩類含有水溶液	2	無し	2.0	103	×
	10	ジルコニウム塩類含有水溶液	4	無し	2.0	122	×
	11	ケイ酸塩類含有水溶液	1	無し	2.0	121	×

【0026】表1の評価欄において、接触角155°以上のものを○、接触角155°未満のものを×と記載した。

【0027】実施例No. 1～8が本発明の請求項1を満足する実施例であり、いずれも155°以上の接触角が得られ、従来の撥水性塗料による塗膜を造膜した場合(100～120°程度)に比べて良好である。また、実施例No. 5～8に比して、実施例No. 1～4の接触角が高いのは、撥水性皮膜の下地である化成処理皮膜の表面に微細な凹凸を形成しているためである。

【0028】これに対し、比較例No. 9～11は、下地化成処理皮膜中の結晶水量が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ よりも少ないため、接触角も155°未満と不十分である。これにより、下地化成処理皮膜中の結晶水量は $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることが必要であることがわかる。

【0029】実施例2

脱脂処理を行ったアルミニウム板材(JIS 1100

\*脱脂処理を行ったアルミニウム板材(JIS 1100 H26、板厚0.12mm、10cm×20cm)を化成処理し、皮膜中に結晶水を含有する化成処理皮膜を成長させた後、パーフロロアルキルシラン系塗料をバーコーター#4で塗布し、100℃の温度で10分間焼き付け処理して造膜した。ここで、協和界面科学株式会社製接触角計(CA-A型)を使用し、1.8μリットルの水滴を用いて接触角を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0025】

【表1】

H26、板厚0.12mm、10cm×20cm)を各塩類を含む水溶液中に20分間浸漬することによって化成処理皮膜を成長させた後、パーフロロアルキルシラン系塗料を膜厚を種々変えて塗布し、100℃、10分で焼き付けをおこなって造膜した。そして、着霜防止性を調べるために、着霜時間を測定した。着霜時間の測定には、図2に示す試験装置を用いた。この試験装置は、冷水タンク11、循環ポンプ12、アルミニウム製容器13並びにこれらの部材を冷水が循環するように接続する配管14a及び14bにより構成されている。試験の際には、冷水タンク11内に貯蔵される冷媒の温度を-10℃に維持し、循環ポンプ12によりこの冷媒をアルミニウム製容器13及び冷水タンク11間に循環させた。そして、アルミニウム製容器13に供試体10をその処理面が外側になるように貼りつけ、乾球温度が2℃、湿球温度が1℃の雰囲気中で霜の発生状況を調査した。即ち、供試体の全面が霜で覆われるまでの時間を測定する

ことにより、着霜防止性を評価した。その結果を下記表2に示す。

\*【0030】

\*【表2】

		下地化成処理水溶液	下地皮膜中の結晶水量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	撥水皮膜膜厚 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	全面着霜時間 (分)	評価
実施例	12	カルシウム塩類含有水溶液	225	2.0	120	○
	13	リチウム塩類含有水溶液	73	2.0	>120	○
	14	マグネシウム塩類含有水溶液	57	2.0	>120	○
	15	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	2.0	>120	○
比較例	16	カルシウム塩類含有水溶液	225	0.09	30	×
	17	リチウム塩類含有水溶液	73	0.08	30	×
	18	マグネシウム塩類含有水溶液	57	0.08	30	×
	19	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	0.08	30	×
	20	カルシウム塩類含有水溶液	225	21	70	△
	21	リチウム塩類含有水溶液	73	21	70	△
	22	マグネシウム塩類含有水溶液	57	21	70	△
	23	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	21	70	△

【0031】表2の評価欄において、全面着霜時間が120分以上のものを○、60分以上120分未満のものを△、60分未満のものを×と記載した。

【0032】実施例No. 12～15は請求項1を満足する実施例であり、いずれも120分以上の全面着霜時間が得られ、良好な着霜防止性を示している。

【0033】これに対し、比較例No. 16～19は、撥水性塗料による皮膜の厚さが $0.1\text{mg}/\text{dm}^2$ 未満と薄く、均一な皮膜が形成されていないため、着霜時間が長い。また、比較例No. 20～23は、撥水性塗料による皮膜の厚さが $20\text{mg}/\text{dm}^2$ を超えており、撥水皮膜中の撥水構造を持つ直鎖の末端に存在する非撥水性基のうち未結合のものが多く皮膜中に存在するようになるため、着霜時間が長いという結果となっている。

【0034】以上の点から、撥水性皮膜の厚さは $0.1\text{mg}/\text{dm}^2 \sim 20\text{mg}/\text{dm}^2$ の範囲にすることが必要であることがわかる。

#### 【0035】実施例3

脱脂処理した1100H26材、A5083圧延材、及びA6N01押出材に、表面処理又は表面加工を行った

材料を用い、この材料をリチウム塩類を含有する水溶液中に20分間浸漬して化成処理皮膜を成長させた。この化成処理皮膜の膜厚は $3\mu\text{m}$ 、皮膜中の結晶水量は、 $73\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。その後各種塗料を $2\mu\text{m}$ の膜厚でバーコーターを用いて造膜した。接触角及び着霜時間の測定は実施例1及び実施例2と同様に行った。

【0036】以上の結果を下記表3に示す。なお、表3における使用塗料A～Gは以下に示す通りであり、いずれも市販のものである。

塗料A：4フッ化エチレン系撥水性塗料

塗料B：4フッ化エチレンとエチレンの共重合体を含有したフッ素系撥水性塗料

塗料C：シリコン系撥水性塗料

塗料D：メチル基を持つ化合物を含有する撥水性塗料

塗料E：パーフロロアルキル系撥水性塗料

塗料F：アクリル系非撥水性塗料

塗料G：疎水性シリカを添加したフッ素系撥水性塗料

#### 【0037】

#### 【表3】

		使用 塗料	使用 材料	下地処理	接触角	着霜時間 (分)	評 価
実 施 例	24	A	1100	脱脂	160	>120	○
	25	B	1100	脱脂	160	>120	○
	26	C	1100	脱脂	160	>120	○
	27	D	1100	脱脂	160	>120	○
	28	E	1100	脱脂	160	>120	○
比 較 例	29	F	1100	脱脂	60	15	×
実 施 例	30	A	1100	スパッタエッチング*	162	>120	○
	31	A	1100	ショットブラスト加工	163	>120	○
	32	A	1100	ワイヤブラシ加工	161	>120	○
	33	G	1100	脱脂	164	>120	○
実 施 例	34	A	A5083	電解エッチング*	165	>120	○
	35	A	A5083	ワイヤブラシ加工	162	>120	○
	36	A	A6N01	電解エッチング*	165	>120	○

【0038】実施例No. 24～28、30～36はいずれも本発明の実施例であり、請求項1を満足する。一方、比較例No. 29は非撥水性塗料による皮膜を形成したものであり、本発明の範囲から外れるものである。実施例24～28、30～36はいずれの撥水性塗料を用いた場合にも、160°以上の接触角が得られ、全面着霜時間は120分以上と良好である。これに対し、非

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、良好な撥水性及び着霜防止性を得るために従来行っていた面倒な粗面化工程が不要となると共に、耐食性及び密着性が優れ、且つ撥水性及び着霜防止性が優れた部材を\*

\*容易に低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

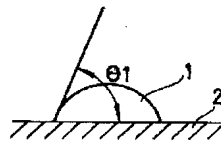
【図1】接触角を説明する模式図である。

【図2】着霜防止性を調査するために使用した試験装置を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1：水滴
- 2：部材
- $\theta 1$ ：接触角
- 10：供試体
- 11：冷水タンク
- 12：ポンプ
- 13：アルミニウム製容器
- 14a、14b：配管

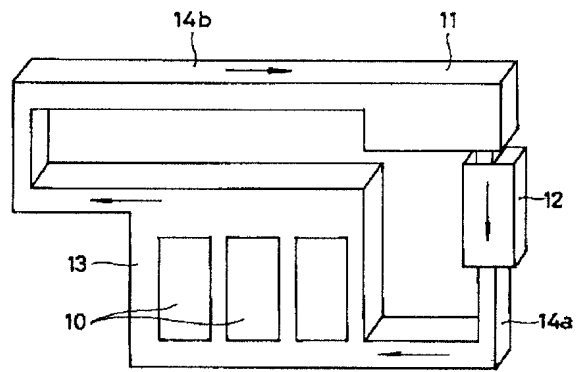
【図1】



(7)

特開平 1 0 - 1 8 5 4 8 7

【図 2】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-185487

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

---

(51)Int.Cl. F28F 13/18  
B05D 7/14  
C23C 22/82

---

(21)Application number : 08-345993

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 25.12.1996

(72)Inventor : SAKURAI MASANORI

---

### (54) ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY MEMBER WITH EXCELLENT WATER REPELLENCE AND FROST PREVENTIVENESS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aluminum or aluminum alloy member having water repellence and frost preventiveness adapted to material of a fin material for a heat exchanger of a low manufacturing cost having uniform and excellent water repellent coating film to be scarcely released and excellent water repellence and frost preventiveness.

SOLUTION: The aluminum or aluminum alloy member comprises a conversion treated film containing 10g/cm<sup>2</sup> or more of crystal water in a film formed as a substrate treated film on a surface of an aluminum or aluminum alloy base material, and a water repellent film of paint formed in a film by a film amount of 0.1 to 20mg/dm<sup>2</sup> on the conversion treated film. Thus, the surface of the base material can be roughed. The aluminum or aluminum alloy member is effective to be used as a fin material for a heat exchanger.

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

### CLAIMS

---

#### [Claim(s)]

[Claim 1]Aluminum or an aluminum alloy member excellent in water repellence and frost tightness characterized by comprising the following.

A chemical conversion coat whose amount of crystal water in a coat formed in the surface of aluminum or an aluminum alloy substrate as a ground treatment film is more than 10microg/cm<sup>2</sup>. Water repellent coating by a paint by which film formation was carried out in the amount of coats of 0.1 thru/or 20 mg/dm<sup>2</sup> on this chemical conversion coat.

[Claim 2]Aluminum or an aluminum alloy member excellent in the water repellence according to claim 1 and frost tightness, wherein surface roughening of the surface of said substrate is carried out.



[Claim 3]Aluminum or an aluminum alloy member excellent in the water repellence according to claim 1 or 2 and frost tightness using as a fin material for heat exchangers.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Aluminum or the aluminum alloy member this invention excelled [ aluminum alloy member ] in water repellence and frost tightness. It is related for (naming aluminum and an aluminum alloy generically and calling it an aluminum member hereafter), and is related with the aluminum member excellent in suitable water repellence to use it as a fin for heat exchangers especially included in an air conditioning combination type room air conditioner etc., and frost tightness.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the fin material for heat exchangers of the room air conditioner is mainly manufactured with the aluminum material (an aluminum alloy material is included) from thermal conductivity and a moldability being excellent. Usually, in order to control that the water which dewed it at the time of cooling operation while protection coating for preventing corrosion was performed to this kind of fin material collects between fins, and a draft resistance becomes large, a surface treatment is performed, hydrophilic nature is given and the water wetting property of a fin surface is raised.

[0003]Although the air conditioning combination type room air conditioner is increasing in recent years, in the heat pump type heat exchanger currently used for this kind of room air conditioner, an indoor machine turns into an evaporator and an outdoor machine turns into a condenser in a summer. On the other hand, an indoor machine turns into a condenser and an outdoor machine turns into an evaporator in winter. In the room air conditioner of such air conditioning combination, if heating operation is indoors performed when the outside air temperature of winter is low, the moisture condensed in the fin surface of the heat exchanger established in the outdoor machine will freeze over, and it will be easy to generate frost. Since the water wetting property of a fin surface is good especially when the fin material with which hydrophilic nature was given is used, it is easy to generate frost all over a fin. Thus, since between fins will be closed by frost if frost occurs in the fin surface of an outdoor machine, a draft resistance will increase and heating capacity will decline.

[0004]Then, in order to prevent the degradation by this frost, before the waterdrop condensed to the fin surface by giving water repellence to a fin surface becomes large, make it fall, and good water-break nature is obtained, and how to raise frost tightness can be considered. Thus, when giving water repellence to an aluminum member, a water repellent coating (when film formation is carried out to a flat face, a water contact angle is a not less than 90-degree paint) is applied, but it is the present problem that water repellence sufficient by just the coat of a water repellent coating simple substance and frost tightness generally are not acquired.

[0005]On the other hand, a method (JP,3-45894,A) of adding unevenness to the surface directly and using it as a ground by a chemical treatment, How (JP,3-30939,A, JP,3-44485,A) to provide the special coat of a fluorine system in a fin surface, After providing the water repellent coating of a fluorine system on the surface of a fin, surface roughening of this coat surface is carried out, and the method (JP,3-45893,A) of raising water repellence further, the method (JP,3-24468,B) of raising water repellence by blending particles into a paint, etc. are proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, there are various problems like the following in such conventional technologies. That is, in the method of providing the special coat of a fluorine system, in order to use methods, such as a plasma polymerization, and for introduction of a manufacturing facility to take great expense, a manufacturing cost rises and a product price becomes high. Since batch processing is required, productivity is low and is not realistic.

[0007]After providing the water repellent coating of a fluorine system on the surface of a fin, in the method of carrying out surface roughening of this coat surface, phenomena, such as peeling of the coat by strong machining, happen, and water repellence falls extremely in the portion in which the coat separated. For this reason, it is very difficult to obtain a water-repellent uniform water repellent coating film.

[0008]It is difficult to distribute particles uniformly in the method of raising water repellence by blending particles into a paint, and since precipitate of particles occasionally takes place, uniform coat formation is difficult. That is, it is difficult to obtain the water-repellent uniform surface. The associative strength of particles within a coat is weak, and if a resin binder component is made to increase in order to hold particles in a coat, the difficult problem that water repellence falls will produce them.

[0009]This invention was made in view of this problem, and is \*\*\*\*. The purpose is to provide aluminum or the aluminum alloy member in which has the water repellent coating film excellent in water repellence, water repellence and frost tightness are excellent in, and water repellence low a manufacturing cost and suitable as raw materials, such as a fin material for heat exchangers, and frost tightness were excellent.

[0010]

[Means for Solving the Problem]This invention is characterized by aluminum or an aluminum alloy member excellent in water repellence and frost tightness comprising the following.

A chemical conversion coat whose amount of crystal water in a coat formed in the surface of aluminum or an aluminum alloy substrate as a ground treatment film is more than  $10\text{microg/cm}^2$ . Water repellent coating by a paint by which film formation was carried out in the amount of coats of  $0.1$  thru/or  $20\text{ mg/dm}^2$  on this chemical conversion coat.

[0011]As for the surface of said substrate, in aluminum or an aluminum alloy member excellent in this water repellence and frost tightness, it is preferred that surface roughening is carried out. Aluminum or an aluminum alloy member excellent in this water repellence and frost tightness is preferred as a fin material for heat exchangers.

[0012]

[Embodiment of the Invention]As a result of repeating research variously so that this invention person may raise the water repellence of an aluminum member, and frost tightness, it found out that the purpose of the invention in this application could be attained by forming a chemical conversion coat as ground treatment of water repellent coating, and controlling the amount of crystal water in this chemical conversion coat. That is, combination with the non-water repellence group which exists in the end of a straight chain with a water-repellent structure in a water-repellent coat, and the crystal water in a chemical conversion coat can take place mostly, and when many water-repellent bases turn to the surface as a result, water repellence can be raised, so that there are many amounts of crystal water in a chemical conversion coat. The invention in this application is completed based on such new knowledge.

[0013]Since the chemical conversion coat used as a ground is easily formed by processing of the

immersion etc. which used the treated water solution, the complicated and difficult surface roughening methods, such as machining which was necessity conventionally, become unnecessary, and it can attain facilitation of a manufacturing process. Since a chemical conversion coat has chemical bonds with a base material surface, the shortage of adhesion which poses a problem in a particle dispersion method is not produced. Since a chemical conversion coat has a corrosion-resistant improved effect, the corrosion resistance which a chemical conversion coat has in an aluminum member is usually given. Therefore, the material which has marked corrosion resistance in a direct surface by the invention in this application as compared with the conventional method of giving unevenness is obtained by a chemical treatment.

[0014]Although the manufacturing method in particular of a chemical conversion coat is not limited, various methods, such as a method of spraying a treating solution with the method and spray which immerse into a treating solution, can be used for it.

[0015]In the ground chemical conversion coat which ~~is~~(ed) and was laminated on the surface of the aluminum member, it is required for there to be crystal water more than  $10\text{microg}/\text{cm}^2$ . Since combination with the non-water repellence group (portion which participates in combination) which exists in the end of a straight chain with a water-repellent structure in the water-repellent coat formed in the surface, and the crystal water in a primer coating layer decreases when there is less crystal water in a coat than  $10\text{microg}/\text{cm}^2$ , It is because many uncombined non-water repellence groups come to exist in a water-repellent coat and it becomes impossible for a water-repellent coat to make sufficient water repellence reveal as a result.

[0016]When this chemical conversion coat is used as a ground, the thickness of the water repellent coating which carries out film formation needs to be in the range of  $0.1 - 20 \text{ mg}/\text{dm}^2$ . Since sufficient covering is not made but the part where water repellence is poor produces when the thickness of this water repellent coating is too thin, water-repellent homogeneity is lost in the aluminum member surface. It is because many non-water repellence groups in a coat which exist in the straight chain which does not have crystal water in a ground chemical conversion coat and combination, but has a water-repellent structure in a water-repellent coat come to exist and water repellence sufficient as a result and frost tightness are no longer acquired on the other hand, when water repellent coating is too thick.

[0017]Various materials can be used for the water repellent coating used for film formation if the angle of contact at the time of carrying out film formation alone is a paint with not less than 90-degree water repellence. For example, the fluorine system paint containing the copolymer of ethylene tetrafluoride or ethylene tetrafluoride, and ethylene, It is usable also in the water repellent coating which has a water-repellent paint of an Si system, a paint containing a compound with the methyl group ( $-\text{CH}_3$ ) which is a hydrophobic group, and a perphloroalkyl group  $\{(-\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3\}$ . Especially, an ethylene tetrafluoride system paint and a perphloro alkyl silane system paint are desirable, and in a coating method, if the film formation of the coat in which any methods, such as spray painting, dip coating, a roll coat, a bar coat, and brush coating, have water repellence can be carried out, it is usable.

[0018]An aluminum member aluminum besides pure aluminium also including the alloy included 90% of the weight or more in this invention the surface, It is desirable to present ground chemical conversion by methods, such as degreasing, shot blasting, sputter etching, wire brush processing, electrolysis, or immersion etching, after defecating the surface. Since water repellence improves further when surface roughening of the surface of an aluminum member is simultaneously carried out by these defecation techniques, there is an advantage that improvement in frost tightness can be expected further.

[0019]Mainly in the fin material for heat exchangers, although an object of this invention is to raise the water repellence of a coat, to raise water-break nature, and to raise frost tightness collectively, it is applicable also to uses other than the heat exchanger which needs water-break nature and water flipping nature.

[0020]Water-repellent evaluation was performed by the angle of contact. As shown in drawing 1,

the angle  $\theta_1$  which the contact surface of the surface of the member 2 and the waterdrop 1, and the waterdrop 1 and a gaseous contact surface make in the intersecting position of both contact surfaces is meant, and water repellence is so high [ an angle of contact is a thing / as opposed to / a thing / the waterdrop of a member surface / of an angle of contact, and ] that  $\theta_1$  is large. In order to have sufficient frost prevention performance, a not less than 155-degree angle of contact is required.

[0021]Although the thickness in particular of the ground chemical conversion coat concerning this invention does not receive restrictions, if this thickness exceeds 3 micrometers, the processing time for chemical conversion coat production will become long. For this reason, as for the thickness of a ground chemical conversion coat, about 3 micrometers or less are desirable. When corrosion resistance is needed more, in order to make it increase the thickness of film, it is good to make processing time increase.

[0022]Measurement of this amount of crystal water used the Mitsubishi Chemical coulometric-titration type water measurement device (CA-06 type) and the moisture vaporizer (VA-22 type), and after it heated it at 105 °C by having considered the sample of 20 cm<sup>2</sup> as pretreatment and it removed attached groundwater, it measured crystal water at 600 °C in nitrogen gas.

[0023]Actually, although it changed with paints and happened by reactions, such as drying, demineralization acid, and a dealcoholization reaction, combination of the non-water repellence group and crystal water which exist in the end of a straight chain with a water-repellent structure in a coat was indicated by the above explanation, as it combined with the crystal water in a coat for simplification.

[0024]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described as compared with the comparative example.

Aluminum plate material which performed example 1 degreasing treatment (JIS 1100H26 and 0.12 mm of board thickness) Chemical conversion of 10 cm x the 20 cm was carried out, after growing up the chemical conversion coat which contains crystal water in a coat, the perphloro alkyl silane system paint was applied by bar coating-machine #4, at the temperature of 100 °C, it printed for 10 minutes, it processed and film formation was carried out. Here, the angle-of-contact meter by harmony interface science incorporated company (CA-A type) was used, and the angle of contact was measured using the waterdrop of a 1.8micro liter. The result is shown in the following table 1.

[0025]

[Table 1]

		下地化成処理水溶液	下地皮膜 中の 結晶水量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	下地 表面の 微細な 凹凸	撥水皮 膜膜厚 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	撥水 性 接触 角	評 価
実 施 例	1	カルシウム塩類含有水溶液	225	有り	2.0	160	○
	2	リチウム塩類含有水溶液	73	有り	2.0	160	○
	3	マグネシウム塩類含有水溶液	57	有り	2.0	160	○
	4	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	有り	2.0	160	○
	5	カルシウム塩類含有水溶液	225	無し	2.0	159	○
	6	リチウム塩類含有水溶液	73	無し	2.0	159	○
	7	マグネシウム塩類含有水溶液	57	無し	2.0	158	○
	8	アンモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	無し	2.0	157	○
比 較 例	9	ニッケル塩類含有水溶液	2	無し	2.0	103	×
	10	ジルコニウム塩類含有水溶液	4	無し	2.0	122	×
	11	ケイ酸塩類含有水溶液	1	無し	2.0	121	×

[0026]In the evaluation column of Table 1, O and the thing of less than 155 degrees of angles of contact were indicated to be x for the thing of not less than 155 degrees of angles of contact.

[0027]Example No.1 – 8 are the examples with which it is satisfied of claim 1 of this invention, and all are good compared with the case (about 100–120 degrees) where a not less than 155-degree angle of contact was acquired, and film formation of the coat by the conventional water repellent coating is carried out. It is because the thing with a high angle of contact of example No.1 – 4 forms detailed unevenness in the surface of the chemical conversion coat which is a ground of water repellent coating as compared with example No.5 – 8.

[0028]On the other hand, since comparative example No.9 – 11 have few amounts of crystal water in a ground chemical conversion coat than  $10\text{microg}/\text{cm}^2$ , their an angle of contact is also as insufficient as less than 155 degrees. Thereby, the amount of crystal water in a ground chemical conversion coat is understood that it is required to be more than  $10\text{microg}/\text{cm}^2$ .

[0029]Aluminum plate material which performed example 2 degreasing treatment (JIS 1100H26 and 0.12 mm of board thickness) After growing up a chemical conversion coat by \*\*\*\*(ing) 10 cm x 20 cm for 20 minutes in the solution containing each salts, various thickness was changed and applied, in 100 \*\* and 10 minutes, it burned and film formation of the perphloro alkyl silane system paint was carried out. And frost time was measured in order to investigate frost tightness. The test equipment shown in drawing 2 was used for frost time measurement. This test equipment is constituted by the piping 14a and 14b connected so that chilled water may circulate through the cold water tank 11, the circulating pump 12, the containers made of aluminum 13, and these members. In the case of an examination, the temperature of the refrigerant stored in the cold water tank 11 was maintained at  $-10$  \*\*, and this refrigerant was circulated with the circulating pump 12 between the container made of aluminum 13 and the cold water tank 11. And it stuck so that the treated surface might become the container made of aluminum 13 outside about the test piece 10, and the generation state of frost was investigated in atmosphere with a dry-bulb temperature of  $2$  \*\* and a wet-bulb temperature of  $1$  \*\*. That is, frost tightness was evaluated by measuring time until the whole surface of a test piece is covered with frost. The result is shown in the following table 2.

[0030]

[Table 2]

		下地化成処理水溶液	下地皮膜 中の 結晶水量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	撥水皮 膜膜厚 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	全面 着霜 時間 (分)	評 価
実 施 例	12	加シム塩類含有水溶液	225	2.0	120	○
	13	リチム塩類含有水溶液	73	2.0	>120	○
	14	マクネシム塩類含有水溶液	57	2.0	>120	○
	15	アモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	2.0	>120	○
比 較 例	16	加シム塩類含有水溶液	225	0.09	30	×
	17	リチム塩類含有水溶液	73	0.08	30	×
	18	マクネシム塩類含有水溶液	57	0.08	30	×
	19	アモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	0.08	30	×
	20	加シム塩類含有水溶液	225	21	70	△
	21	リチム塩類含有水溶液	73	21	70	△
	22	マクネシム塩類含有水溶液	57	21	70	△
	23	アモニア含有純水 ( $\text{H}^+$ -マイト処理)	48	21	70	△

[0031]In the evaluation column of Table 2, complete frost time indicated [ the thing for 120 minutes or more ] \*\* and the thing for less than 60 minutes to be x for O and the thing below more than 60 minute 120 minute.

[0032]Example No.12 – 15 are examples with which it is satisfied of claim 1, the complete frost time for 120 minutes or more is obtained, and all show good frost tightness.

[0033]On the other hand, comparative example No.16 – 19 have the thickness of the coat by a water repellent coating as thin as less than  $0.1\text{ mg}/\text{dm}^2$ , and since the uniform coat is not formed, frost time is long [ 19 ]. The thickness of the coat according [ comparative example No.20 – 23 ] to a water repellent coating is over  $20\text{ mg}/\text{dm}^2$ .

In order for there to be many uncombined things and to exist in a coat among the non-water repellence groups which exist in the end of a straight chain with a water-repellent structure in a water-repellent coat, the result that frost time is long is brought.

[0034]From the above point, the thickness of water repellent coating is understood that it is required to use the range of  $0.1\text{ mg}/\text{dm}^2$  –  $20\text{ mg}/\text{dm}^2$ .

[0035]This material was immersed for 20 minutes into the solution containing lithium salt using the material which performed a surface treatment or surface treatment, and the chemical conversion coat was grown up into the 1100H26 material which carried out example 3 degreasing treatment, A5083 rolled stock, and A6N01 extrudate. The amount of crystal water in 3 micrometers and a coat of the thickness of this chemical conversion coat is  $73\text{ microg}/\text{cm}^2$ . Film formation of the various paints was carried out using the bar coating machine by 2-micrometer thickness after that. An angle of contact and frost time measurement were performed like Example 1 and Example 2.

[0036]The above result is shown in the following table 3. Paint A–G used in Table 3 is as being shown below, and all are commercial things.

Paint A:. Ethylene tetrafluoride system water repellent coating paint B:. The copolymer of ethylene tetrafluoride and ethylene. contained fluorine system water repellent coating paint

C:silicon system water repellent coating paint D: -- water repellent coating paint E:perphloro alkyl system water repellent coating paint F:acrylic non-water repellent coating paint G: containing a compound with a methyl group -- the fluorine system water repellent coating which added hydrophobic silica [0037]

[Table 3]

		使用塗料	使用材料	下地処理	接触角	着霜時間(分)	評価
実施例	24	A	1100	脱脂	160	>120	○
	25	B	1100	脱脂	160	>120	○
	26	C	1100	脱脂	160	>120	○
	27	D	1100	脱脂	160	>120	○
	28	E	1100	脱脂	160	>120	○
比較例	29	F	1100	脱脂	60	15	×
実施例	30	A	1100	スラッタエッチング*	162	>120	○
	31	A	1100	ショットブラスト加工	163	>120	○
	32	A	1100	ワイヤブシ加工	161	>120	○
	33	G	1100	脱脂	164	>120	○
実施例	34	A	A5083	電解エッチング*	165	>120	○
	35	A	A5083	ワイヤブシ加工	162	>120	○
	36	A	A6N01	電解エッチング*	165	>120	○

[0038] Each of example No.24-28, and 30-36 is the examples of this invention, and they satisfy claim 1. On the other hand, comparative example No.29 forms the coat by a non-water repellent coating, and separates from it from the range of this invention. Also when which water repellent coating is used, a not less than 160-degree angle of contact is acquired, and the complete frost time of Examples 24-28, 30-36 is as good as 120 minutes or more. On the other hand, in the case of the comparative example 29 which carried out film formation of the coat by a non-water repellent coating, it is as poor as angle-of-contact [ of 60 degrees ], fall angle [ of not less than 90 degrees ], and complete frost time 15 minutes.

[0039]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, in order to acquire good water repellence and frost tightness, the troublesome surface roughening process which was being performed conventionally becomes unnecessary, and the member in which corrosion resistance and adhesion were excellent in, and water repellence and frost tightness were excellent can be easily manufactured by low cost.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a mimetic diagram explaining an angle of contact.

[Drawing 2]It is a mimetic diagram showing the test equipment used in order to investigate frost tightness.

[Description of Notations]

1: Waterdrop

2: Member

theta 1: Angle of contact

10: Test piece

11: Cold water tank

12: Pump

13: Container made of aluminum

14a, 14b: Piping

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

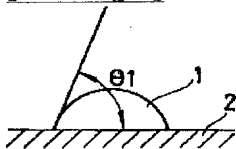
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

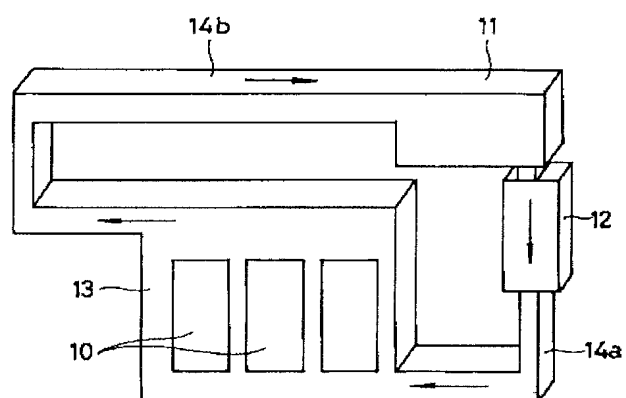
---

[Drawing 1]



[Drawing 2]





---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-185487

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

---

(51)Int.Cl. F28F 13/18

B05D 7/14

C23C 22/82

---

(21)Application number : 08-345993

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 25.12.1996

(72)Inventor : SAKURAI MASANORI

---

**(54) ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY MEMBER WITH EXCELLENT WATER REPELLENCE AND FROST PREVENTIVENESS**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aluminum or aluminum alloy member having water repellence and frost preventiveness adapted to material of a fin material for a heat exchanger of a low manufacturing cost having uniform and excellent water repellent coating film to be scarcely released and excellent water repellence and frost preventiveness.

**SOLUTION:** The aluminum or aluminum alloy member comprises a conversion treated film containing 10g/cm<sup>2</sup> or more of crystal water in a film formed as a substrate treated film on a surface of an aluminum or aluminum alloy base material, and a water repellent film of paint formed in a film by a film amount of 0.1 to 20mg/dm<sup>2</sup> on the conversion treated film. Thus, the surface of the base material can be roughed. The aluminum or aluminum alloy member is effective to be used as a fin material for a heat exchanger.